

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-226722

(43) Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

// C22C 1/00  
C22C 19/00  
C22C 23/00  
C22C 28/00  
H01M 4/38

(21) Application number : 2000-035203

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22) Date of filing : 14.02.2000

(72)Inventor : KAWASHIMA FUMIYUKI  
ARAI TOMOHISA

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress compositional variations caused by the evaporation of Mg at the time of producing a hydrogen storage alloy composed of Mg, Ni and rare earth elements as the main constituting elements, to facilitate the control of the alloy composition and moreover to increase the productivity on a level of mass-production.

**SOLUTION:** At the time of producing a hydrogen storage alloy composed of Mg, Ni and rare earth elements as the main constituting elements, a rare earth-Mg series master alloy is added to molten Ni or a molten rare earth-Ni series alloy to produce a rare earth-Mg-Ni series alloy having a desired composition. As the rare earth-Mg series master alloy, for example, an alloy containing Mg in a range of 1 to 95% by atomic ratio is used. As the molten metal for dissolving the rare earth-Mg series master alloy, for example, a molten rare earth-nickel series alloy containing rare earth elements in a range of 5 to 15% by atomic ratio is used.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998-2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-226722

(P2001-226722A)

(43)公開日 平成13年8月21日(2001.8.21)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
C 22 C 1/00		C 22 C 1/00	N
// C 22 C 19/00		19/00	F
23/00		23/00	
28/00		28/00	
H 01 M 4/38		H 01 M 4/38	A

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全7頁)

(21)出願番号	特願2000-35203(P2000-35203)	(71)出願人 000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成12年2月14日(2000.2.14)	(72)発明者 川島 史行 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
		(72)発明者 新井 智久 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
		(74)代理人 100077849 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金の製造方法

(57)【要約】

【課題】 Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたって、Mgの蒸発による組成変動を抑制し、合金組成の制御を容易にすると共に、量産レベルでの生産性を高める。

【解決手段】 Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたり、Ni溶湯または希土類-Ni系合金溶湯に、希土類-Mg系母合金を添加することにより、所望組成の希土類-Mg-Ni系合金を作製する。希土類-Mg系母合金には、例えばMgを原子比で1~95%の範囲で含有する合金を用いる。希土類-Mg系母合金を溶解する溶湯としては、例えば希土類元素を原子比で5~15%の範囲で含む希土類ニッケル系合金溶湯を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたり、

ニッケル溶湯または希土類-ニッケル系母合金溶湯に、希土類-マグネシウム系母合金を添加することにより、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を調製することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム系母合金は、マグネシウムを原子比で1~95%の範囲で含有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム系母合金は、600~1000°Cの範囲の融点を有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム系母合金を添加する溶湯として、希土類元素を原子比で5~15%の範囲で含む前記希土類-ニッケル系母合金溶湯を用いることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金の溶湯を鋳造する工程と、前記鋳造後の合金に対して均質化および結晶構造制御のための熱処理を施す工程とを有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法において、

前記希土類-マグネシウム-ニッケル系合金は、

一般式:  $(Mg_{1-x} RE_x) (Ni_{1-y} T_y)$  ,

(式中、REはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、yおよびzはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.9$ 、 $3.0 < z < 4.0$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ニッケル-水素二次電池としては、Ca-Cu<sub>x</sub>型結晶を主相とする希土類-Ni系金属間化合物であるLaNi<sub>x</sub>系の水素吸蔵合金、あるいはTi-Zr

r、VおよびNiを構成元素として含有するラーベス相を主相とする水素吸蔵合金を含む負極を備えた構造ものが実用化されている。

【0003】希土類-Ni系金属間化合物は、LaNi<sub>x</sub>系以外にも多数存在としている。例えば、Mat. Res. Bull., 11, (1976)1241には、希土類元素をAB<sub>5</sub>型よりも多量に含む金属間化合物が、AB<sub>5</sub>型よりも常温付近で多量の水素を吸蔵することが記載されている。また、希土類-Ni系合金の希土類元素の一部にMgで置換した組成を有するMg-Ni-H系合金が多量の水素ガスを吸蔵することが報告されている(例えば、大角泰章、ソーダと塩素、34, 447(1983))。

【0004】上記したMg-Ni-H系合金のうち、例えばLa<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>系合金は水素との安定性が高いために、水素の放出速度が非常に小さいという問題がある(J. Less-Common Met., 73, 339(1980)参照)。また、特開平11-217643号公報には、Mg<sub>x</sub>LaNi<sub>2</sub>組成でPuNi<sub>3</sub>構造を有する水素吸蔵合金が記載されているが、このMg-Ni-H系合金も水素吸蔵量は多いものの、水素の放出速度が非常に小さいといいう問題を有している。

【0005】一方、特開平11-323469号公報には、Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とし、LaNi<sub>x</sub>系水素吸蔵合金に比べて体積当たりおよび質量当たりの水素吸蔵量がいずれも多く、かつラーベス相系水素吸蔵合金より活性化が速く、高率充放電特性に優れている水素吸蔵合金が記載されている。この水素吸蔵合金を含む負極材料を用いることによって、LaNi<sub>x</sub>系水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池に比べて高容量で、しかもラーベス相系水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池よりも優れた高率充放電特性を有する二次電池を製造することが可能となる。

【0006】上記したようなMg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたっては、Mgメタルを直接高温溶湯に添加することができないため、例えば合金原料として希土類-Ni系母合金とMg-Ni系母合金を用い、これらを所望の組成比になるように秤量、配合した後、不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解し、金型などに鋳造することが行われている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のMg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金の製造方法では、合金原料として高融点のMg-Ni系母合金を用いているために、溶解温度を高く設定しなければならないことから、量産レベルでの生産性に劣ることに加えて、Mgの蒸発による合金の組成変動が大きく、LaNi<sub>x</sub>系合金に比べて合金組成の制御が難しいという問題がある。

【0008】本発明はこのような課題に対処するために

なされたもので、Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたって、Mgの蒸発による組成変動を抑制し、合金組成の制御を容易にすると共に、量産レベルでの生産性を高めることを可能にした水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、請求項1に記載したように、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金を製造するにあたり、ニッケル溶湯または希土類-ニッケル系合金溶湯に、希土類-マグネシウム系母合金を添加することにより、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を調製することを特徴としている。

【0010】本発明の水素吸蔵合金の製造方法では、マグネシウムを含む母合金として、従来のマグネシウム-ニッケル系母合金に比べて低融点の希土類-マグネシウム系母合金を用いており、これをニッケル溶湯または希土類-ニッケル系合金溶湯に添加することによって、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を調製している。従って、マグネシウムを含む母合金を溶解する際の溶湯温度を下げることができることから、マグネシウムの蒸発による組成変動を抑制することができ、合金組成を容易にかつ安定して制御することが可能となる。さらに、量産レベルでの生産性を高めることができる。

【0011】本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、請求項2に記載したように、マグネシウムを原子比で1~95%の範囲で含有する希土類-マグネシウム系母合金を用いることが好ましい。また、請求項3に記載したように、希土類-マグネシウム系母合金は600~1000°Cの範囲の融点を有することが好ましい。マグネシウムを希土類元素で希釈し、かつ融点を上昇させた母合金を用いることによって、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金を精度よくかつ容易に得ることが可能となる。

【0012】また、本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、希土類-マグネシウム系母合金を溶解する溶湯としてNi溶湯を用いることも可能であるが、請求項4に記載したように希土類元素を原子比で5~15%の範囲で含む希土類-ニッケル系合金溶湯を用いることによって、溶湯温度をさらに下げることが可能となる。

【0013】本発明の水素吸蔵合金の製造方法では、請求項5に記載したように、所望組成の希土類-マグネシウム-ニッケル系合金の溶湯を鋳造する工程と、鋳造後の合金に対して均質化および結晶構造制御のための熱処理を施す工程とを実施することが好ましい。

【0014】本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、請求項6に記載したように、

一般式:  $(Mg_{1-x} RE_x) (Ni_{1-y} T_y)_z$

(式中、REはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、yおよびzはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.9$ 、 $3.0 < z < 4.0$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有する希土類-マグネシウム-ニッケル系合金の製造に対して特に効果的である。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0016】本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、まず希土類-Mg系母合金を用意し、これをNi溶湯または希土類-Ni系合金溶湯に投入して所望組成の水素吸蔵合金を調製する。ここで、Mgを含む母合金としての希土類-Mg系母合金は、従来のMg-Ni系母合金に比べて低融点であるため、Mgを含む母合金を溶解する際の溶湯温度を下げることができる。これにより、Mgの蒸発による組成変動を抑制することができ、所望の合金組成を容易に制御することが可能となる。さらに、量産レベルでの生産性を高めることができる。

【0017】上述した希土類-Mg系母合金におけるMg含有量は、原子比で1~95%の範囲とすることが好ましい。希土類-Mg系母合金におけるMg含有量が少なすぎる場合、溶湯中へ添加する母合金量が増加し、溶湯温度の低下を招くなどして、溶解・鋳造が困難となる。一方、母合金中のMg含有量が多すぎると、母合金の融点がMgのそれに近づき、溶湯への添加時に突沸が生じやすくなる。これらのことから、希土類-Mg系母合金におけるMg含有量は原子比で1~95%の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは10~80%の範囲であり、さらに好ましくは20~70%の範囲である。希土類元素とMgの組成比は、合金溶湯の温度を低下させる目的から、共晶付近の組成を選択することが好ましい。

【0018】さらに、希土類-Mg系母合金を製造するにあたって、Mgの蒸発を抑制すると共に、Mgを希土類元素で希釈しかつ融点を上昇させる上で、希土類-Mg系母合金の融点は600~1000°Cの範囲に設定することが好ましい。母合金の融点を上記した範囲に設定することによって、所望組成の希土類-Mg系合金を容易に得ることができる。希土類-Mg系母合金融点のより好ましい範囲は650~900°Cである。

【0019】希土類-Mg系母合金における希土類元素としては、水素吸蔵能を有するLa、Ce、Pr、NdおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることが好ましく、さらに希土類混合物であるミッシュメタル(Mm)、特にLaリッチのミッシュメタル(Lm)を用いることがより好ましい。

【0020】上述したような希土類-Mg系母合金は、

例えば不活性ガス雰囲気中の高周波誘導加熱により溶解して、金型などに鋳造することにより製造したり、また希土類-マグネシウムの混合塩化物などから溶融塩电解法を利用して製造することも可能である。具体的には、希土類元素とMgを所望の組成比となるように秤量し、例えばアルゴン雰囲気のような不活性ガス雰囲気中で、マグネシアるつぼなどを用いて高周波誘導加熱により溶解させ、これを金型などに鋳造することによって、目的組成の希土類-Mg系母合金を製造する。

【0021】次に、上記した希土類-Mg系母合金とNiおよび希土類元素などを用いて、これらを所望の希土類-Mg-Ni系合金組成となるように秤量する。ここで、本発明の製造方法はMg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする種々の水素吸蔵合金の製造に対して適用可能であるか、特に下記の一般式で組成が表される希土類-Mg-Ni系合金を製造する際に特に効果的である。

## 【0022】

一般式:  $(Mg_{1-x} RE_x) (Ni_{1-y} T_y)_z$

(式中、REはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、yおよびzはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.9$ 、 $3.0 < z < 4.0$ を満足する数である)

上記した一般式におけるRE元素は、水素吸蔵能を担い、かつNiおよびその置換元素(T元素)と水素の吸蔵・放出を行うのに適した結晶構造を形成するものである。RE元素としては水素吸蔵合金の低コスト化を図る観点から、La、Ce、Pr、NdおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。さらに、RE元素としては、希土類混合物であるミッショメタルを用いることがより好ましい。このようなミッショメタルとしては、例えばLaリッチなミッショメタル(Lm)が挙げられる。

【0023】Mgに対するRE元素の置換量xは0を超える未満の範囲とする。RE元素による置換量xをこのような範囲にすることによって、希土類-Mg-Ni系合金の水素吸蔵・放出量を高めると共に、初期活性化を向上させることができる。置換量xは0.5~0.95の範囲とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.6~0.9の範囲である。

【0024】T元素は合金内に侵入した水素の拡散や表面での触媒作用を高める成分である。Ni成分の一部を上記したT元素、すなわちCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、CrおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素で置換することによって、合金の水素吸蔵・放出速度を向上させることができる。これは、T元素が発熱的に水素と反応しない元素、すなわち自発的に水素化物を作りにくい元素であることから、T

元素の添加により水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることなどに起因するものと推測される。

【0025】このような置換効果は、T元素による置換量yが0を超える範囲から得ることができる。ただし、Ni成分のT元素による置換量yが0.9以上となると、希土類-Mg-Ni系合金の結晶構造が著しく変化して、合金本来の特性が損われるおそれがある。従って、置換量yは0を超え0.9未満の範囲とする。置換量yは0.005~0.8の範囲とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.01~0.6の範囲である。

【0026】上記した一般式で示される希土類-Mg-Ni系合金において、NiとT元素の合計含有量z(原子比)は3.0を超える4.0未満の範囲とする。含有量zの範囲を3.0を超える4.0未満の範囲とすることによって、合金の水素吸蔵・放出量、初期活性化などの水素吸蔵・放出特性を十分に向上させることができると可能になる。含有量zは3.1~3.8の範囲とすることが好ましい。

【0027】上述した希土類-Mg系母合金を投入する溶湯としては、Ni溶湯を用いることも可能であるが、溶湯温度を下げるために希土類-Ni系合金溶湯を用いることが好ましい。具体的には、希土類含有量を原子比で5~15%の範囲とした希土類-Ni系合金溶湯を用いることによって、溶湯温度を約200°C程度低下させることができ、これにより希土類-Mg系母合金を添加した後のMgの蒸発をより効果的に抑制することが可能となり、希土類-Mg-Ni系合金の組成制御性をさらに向上させることができる。

【0028】希土類-Ni系合金溶湯を用いる場合には、まずNiのみを真空中で高周波誘導加熱により溶解した後、炉内を例えばアルゴン雰囲気のような不活性ガス雰囲気とし、これに希土類元素を添加して希土類-Ni系合金溶湯として溶湯温度を十分低下させる。このときの希土類-Ni系合金溶湯の組成は、上記したように希土類含有量を原子比で5~15%の範囲に設定することが好ましい。また、Niの一部をT元素で置換する場合には、この合金溶湯(もくしはNi溶湯)中に予め添加しておいたり、また希土類-Mg系母合金と同時に添加する。

【0029】上述したようなNi溶湯や希土類-Ni系合金溶湯中に、所定組成の希土類-Mg系母合金を所定量投入することによって、所望組成の希土類-Mg-Ni系合金溶湯を調製する。そして、このような希土類-Mg-Ni系合金溶湯を例えば鋳造して合金化する。合金化にあたっては、合金内部の偏析を抑制するために、水冷回転鋳型などを用いて鋳造することが好ましい。

【0030】また、合金化の手法としては、上記した希土類-Mg-Ni系合金溶湯を100°C/秒以上の速度で冷却して凝固させる急冷法を適用することも可能である。具体的には、希土類-Mg-Ni系合金をその溶融状態から高速移動する冷却体上に射出して、板厚10~30

00μm程度の薄帯を得る方法が挙げられる。このような急冷法としては、単ロール法や双ロール法が挙げられる。これらの方法では溶湯温度、冷却ロールの材質や表面性、冷却ロールの回転数、冷却ロールの冷却水温、ノズル径、ガス圧などの条件を適宜設定することによって、合金を安定して製造することができる。また、単ロール法や双ロール法以外に、ガスマトマイズ法などの手法を用いてもよい。

【0031】上記したような合金化工程で得られた希土類-Mg-Ni系合金は、鋳造後の均質化や所望の結晶構造を得るために熱処理を施すことが好ましい。ここで、所望の結晶構造とは、合金主相がCe, Ni, 型、CeNi<sub>x</sub>型、Gd, Co, 型およびPuNi<sub>x</sub>型のいずれかの結晶構造、もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相を含む構造である。

【0032】均質化および結晶構造制御のための熱処理は、真空中あるいは不活性雰囲気中にて、300°C以上でかつ合金の融点未満の温度で行うことが好ましい。この熱処理温度が300°C未満の場合には、均質化効果および結晶構造制御効果を十分に得ることが困難となる一方、熱処理温度が合金の融点以上となると、希土類元素などの酸化やMg蒸発による組成変動などを引き起こすことになる。

【0033】上記した熱処理工程は、具体的にはまず希土類-Mg-Ni系合金を真空熱処理炉に投入し、1×10<sup>-4</sup>Pa程度まで真空排気した後に、例えば300°Cまで昇温して炉内にアルゴンガスを導入する。アルゴンガスによる雰囲気圧はMgの蒸発を抑制するために、0.1MPa程度とすることが好ましい。その後、炉内を処理温度まで昇温し、所定時間保持することにより熱処理する。

【0034】熱処理温度は、具体的には600~1100°Cの範囲に設定することが好ましく、さらには800~1000°Cの範囲とすることが好ましい。また、熱処理時間が10分未満の場合には結晶化が不均一となり、一方10時間を超えると合金表面の酸化、Mg蒸発による組成変動が大きくなるおそれがあることから、熱処理時間は10分から10時間までの範囲とすることが好ましく、より好ましくは5~10時間の範囲である。さらに、熱処理中のMgの蒸発を抑制するために、グラファイト製タイトボックスなどを用いることが好ましい。

【0035】上述したような本発明の水素吸蔵合金の製造方法においては、Mgを含む母合金として、低融点の希土類-Mg系母合金を用いていることから、この母合金を溶解する際の溶湯温度を下げることができる。この際、希土類-Mg系母合金を投入する溶湯として、希土類-Ni系合金溶湯を用いることで、溶湯温度をより一層下げることができる。

【0036】これらによって、Mgの蒸発による組成変動を抑制することが可能となるため、所望の合金組成を有する希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金を容易にかつ

安定して得ることができる。これは水素吸蔵合金の特性の向上および安定化に大きく寄与するものである。さらに、溶湯温度の低下は量産レベルでの生産性の向上につながるため、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の製造コストを低減することが可能となる。

### 【0037】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

### 【0038】実施例1~10および比較例1~2

10 まず、下記の表1に示す希土類-Mg系母合金の組成となるように、それぞれ希土類元素とMgを秤量し、これらをマグネシアるつぼに投入した。溶解炉内を十分に真空排気した後、炉内にアルゴンガスを0.1MPaまで導入し、高周波誘導加熱にてこれら各素材を溶解することによって、希土類-Mg系母合金インゴットをそれぞれ得た。なお、表1中のミッシュメタル(Lm)は93原子%のLa、1原子%のCe、3原子%のPrおよび3原子%のNdからなるものである。

【0039】次に、下記の表1に示す希土類-Mg-Ni系合金の組成になるように、それぞれ得られた希土類-Mg系母合金、希土類元素、ミッシュメタルおよびその他の素材を秤量した。Ni、Fe、Coの各素材のみをマグネシアるつぼ内に投入し、その他の素材はそれぞれ添加用カップにセットした。

【0040】溶解炉内を真空排気した後、まずるつぼ内のNi、Fe、Coのみを真空中で高周波誘導加熱により溶解した。次いで、炉内にアルゴンガスを0.1MPaまで導入し、この合金溶湯中に添加用カップにセットした希土類元素とミッシュメタルを添加して、希土類-Ni系合金溶湯をそれぞれ得た。

【0041】各希土類-Ni系合金溶湯の温度を十分に低下させた後、希土類-Mg系母合金およびその他の元素を添加した。このような希土類-Mg-Ni系合金溶湯を十分に攪拌した後、水冷鋳型に鋳造することによって、それぞれ希土類-Mg-Ni系合金インゴットを得た。

【0042】得られた各合金インゴットを内標準ICP発光分光法とNiジメチルグリオキシム重量法により定量分析し、これら各合金のMgおよび希土類元素の含有量を定量して、その減少量を表1に併記した。ここでMgおよび希土類元素の減少量は、それぞれ(定量された合金中のMg含有量)/(配合時のMg量)×100(%)、(定量された合金の希土類元素含有量)/(配合時の希土類元素量)×100(%)により求めた。

【0043】なお、表1における比較例1、2は、Mgを含む母合金としてMg-Ni系母合金を用いたものである。

### 【0044】

【表1】

Mg-希土類系 母合金組成	希土類-Mg-Ni系合金組成	Mgの 減少量 (%)	希土類元素 の減少量 (%)
実施例1 Mg0.45La0.55	(Mg0.30La0.70)(Ni0.95Co0.03Al0.02)3.6	2.1	1.1
実施例2 Mg0.30La0.70	(Mg0.20La0.80)(Ni0.94Co0.02Al0.02Mn0.02)3.7	1.8	1.0
実施例3 Mg0.40La0.45Y0.15	(Mg0.20La0.70Y0.10)(Ni0.96Co0.03Al0.01)3.4	1.7	0.9
実施例4 Mg0.30La0.70	(Mg0.10La0.90)(Ni0.94Co0.03Cr0.02B0.01)3.5	1.5	0.8
実施例5 Mg0.70La0.30	(Mg0.60La0.40)(Ni0.95Co0.04Fe0.01)3.8	2.3	1.2
実施例6 Mg0.50La0.50	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.3	1.7	0.9
実施例7 Mg0.45La0.40Y0.15	(Mg0.25La0.65Y0.10)(Ni0.96Co0.02Al0.01Mn0.01)3.8	1.8	1.0
実施例8 Mg0.55La0.45	(Mg0.35La0.65)(Ni0.94Al0.03Mn0.02B0.01)3.5	2.0	1.1
実施例9 Mg0.60La0.40	(Mg0.45La0.55)(Ni0.97Co0.02B0.01)3.4	2.1	1.1
実施例10 Mg0.40La0.60	(Mg0.20Mn0.80)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.9	1.7	0.8
比較例1 Mg0.33Ni0.67	(Mg0.30La0.70)(Ni0.95Co0.02Al0.03)3.5	13.5	7.5
比較例2 Mg0.67Ni0.33	(Mg0.25La0.75)(Ni0.04Fe0.94Al0.02)3.4	21.3	8.1

【0045】表1から明らかなように、希土類-Mg系母合金をNi溶湯または希土類-Ni系合金溶湯に添加することにより合金化した、実施例1～10の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、Mgの蒸発量が比較例1～2の合金に比べ少なく、組成変動が抑制されていることがわかる。比較例1、2の合金のMg蒸発量が大きいのは、Mg-Ni系母合金を用いているからである。

【0046】実施例11～23および比較例3～4 20 まず、下記の表2に示す希土類-Mg系母合金の組成となるように、それぞれ希土類元素とMgを秤量し、アルゴンガスを0.1MPaまで導入した高周波誘導炉にて、これら各素材を溶解することによって、希土類-Mg系母合金インゴットをそれぞれ得た。なお、表2中のミッシュメタル(Lm)は55原子%のLa、1原子%のCe、11原子%のPrおよび33原子%のNdからなるものである。

【0047】次に、下記の表2に示す希土類-Mg-Ni系合金の組成になるように、それぞれ得られた希土類-Mg系母合金、希土類元素、ミッシュメタルおよびその他の素材を秤量した。Ni、Fe、Coの各素材のみをマグネシアるつぼ内に投入し、他の素材はそれぞれ添加用カップにセットした。

【0048】溶解炉内を真空排気した後、まずるつぼ内のNi、Fe、Coのみを真空中で高周波誘導加熱により溶解した。次いで、炉内にアルゴンガスを0.1MPaまで導入し、この合金溶湯中に添加用カップにセットした希土類元素とミッシュメタルを添加して、希土類-Ni系合金溶湯をそれぞれ得た。

【0049】各希土類-Ni系合金溶湯の温度を十分に低下させた後、希土類-Mg系母合金およびその他の元素を添加した。このような希土類-Mg-Ni系合金溶湯を十分に攪拌した後、水冷鋳型に鋳造することによって、それぞれ希土類-Mg-Ni系合金インゴットを得た。

【0050】これら各合金インゴットをグラファイト製タイトボックス中にセットし、アルゴン雰囲気中で980°C×10時間の条件で熱処理した。このようにして得た各合金インゴットをキレート滴定法とICP法により定量分析し、これら各合金のMgおよび希土類元素の含有量

を定量して、それらの減少量を表2に併記した。Mgおよび希土類元素の減少量は、実施例1と同様にして求めた。

【0051】この後、上記した各合金インゴットを粗粉砕し、さらにハンマーミルにより微粉碎し、得られた粉砕粉を篩に通して75μm以下の粒度に分級した。各水素吸蔵合金粉末について、粉末X線回折法により主相の結晶構造を同定した。各実施例の結晶構造を表2に併記した。

【0052】なお、表2における比較例3、4は、Mgを含む母合金として、Mg-Ni系母合金およびMg-希土類系母合金を用いたものである。

【0053】次に、上記した実施例11～23および比較例3、4による水素吸蔵合金の電池材料としての特性を評価するために、以下に示すような手順で各電池用水素吸蔵合金を用いた電極を形成し、それら各電極の放電容量と充放電サイクル寿命を測定した。

【0054】まず、各合金粉と電解銅粉末を重量比で1:1の割合で混合し、この混合体1gを錠剤成形機(内径10mm)を用いて、約10³ MPaの圧力で5分間加圧することによりペレットを作製した。これら各ペレットをNi製網体で挟み込み、周囲をスポット溶接すると共に、Niのリード線をスポット溶接することにより、合金電極(負極)を作製した。

【0055】次いで、得られた各負極をそれぞれ対極である焼結式ニッケル電極と共に、8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬して負極容量規制の電池をそれぞれ構成した。これらを25°Cの恒温槽中で、水素吸蔵合金1g当たり200mAの電流(200mA/g)で3時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.5Vになるまで放電を行う、充放電サイクル試験を行った。

【0056】充放電サイクル試験における最大放電容量および充放電サイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)の測定結果を表2に併記した。

【0057】

50 [表2]

	Mg-希土類系母合金組成	希土類-Mg-Ni系合金組成	Mgの減少量(%)	希土類元素の減少量(%)	主相の結晶構造	放電容量(mAh/g)	100度充電率(%)
実施例 11	Mg0.50La0.50	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.04Mn0.02)3.4	2.1	1.0	Ca2Ni7	384	530
実施例 12	Mg0.35La0.60Y0.05	(Mg0.24La0.75Y0.01)(Ni0.97Co0.02Al0.01)3.6	1.8	0.8	Ca2Ni3	412	580
実施例 13	Mg0.30La0.60Y0.10	(Mg0.20La0.75Y0.05)(Ni0.96Co0.02Al0.01Si0.01)3.4	1.7	0.8	Ca2Ni7	430	545
実施例 14	Mg0.25La0.75	(Mg0.10La0.90)(Ni0.94Co0.04Cu0.01B0.01)3.5	1.5	0.7	Ca2Ni7	393	518
実施例 15	Mg0.80La0.20	(Mg0.60La0.40)(Ni0.95Co0.04Fe0.01)3.4	2.3	1.1	PuNi3	388	563
実施例 16	Mg0.50La0.50	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02Mn0.01)3.6	1.7	0.9	Ca2Ni7	425	540
実施例 17	Mg0.40La0.60	(Mg0.25La0.75)(Ni0.96Co0.03Ge0.01)3.8	1.8	1.0	Ca2Ni3	404	532
実施例 18	Mg0.70La0.30	(Mg0.35La0.65)(Ni0.94Co0.03Al0.02Bn0.01)3.7	2.0	1.2	Ca2Ni7	390	528
実施例 19	Mg0.50La0.50	(Mg0.45La0.55)(Ni0.96Co0.02Si0.01Cr0.01)3.4	2.1	1.1	PuNi3	387	543
実施例 20	Mg0.35La0.65	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02B0.01)3.5	1.7	1.0	Ca2Ni3	423	538
実施例 21	Mg0.65La0.35	(Mg0.55La0.45)(Ni0.98Co0.01Al0.01)3.6	1.8	1.0	PuNi3	402	553
実施例 22	Mg0.30La0.60Y0.10	(Mg0.25La0.70Y0.05)(Ni0.92Co0.04Al0.02Fe0.02)3.4	1.6	0.9	Gd2Co7	397	573
実施例 23	Mg0.30La0.70	(Mg0.25La0.75)(Ni0.94Co0.03Al0.02Cr0.01)3.5	1.3	0.8	Ca2Ni7	413	534
比較例 3	Mg0.33Ni0.67	(Mg0.25La0.75)(Ni0.96Al0.02Mn0.02)3.4	12.8	6.8	Ca2Ni7	320	412
比較例 4	Mg0.40La0.60	(Mg0.20La0.80)(Ni0.98Co0.01Al0.01)1.8	1.6	0.9	MgCu2	120	372

【0058】表2から明らかなように、希土類-Mg系母合金をNi溶浴または希土類-Ni系合金溶浴に添加することにより合金化した、実施例11～23の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、Mgの蒸発量が比較例3の合金に比べて少なく、組成変動が抑制されて、高い放電容量が得られていることが分かる。

【0059】比較例3の合金において、Mg蒸発量が大きいのは希土類-Mg系母合金を用いたに、Mg-Ni系母合金を用いているからである。また、比較例4の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の放電容量が小さいのは、NiとT元素の合計含有量が3以下であるからであ

る。

#### 【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金の製造方法によれば、Mgの蒸発による組成変動を抑制することができるところから、Mg、Niおよび希土類元素を主要構成元素とする水素吸蔵合金の組成を容易にかつ安定して制御することが可能となる。これは水素吸蔵合金の特性の向上および安定化に大きく寄与するものである。さらに、水素吸蔵合金作製時の溶湯温度を下げることができるため、量産レベルでの生産性、ひいては製造コストを低減することが可能となる。